

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-338284

(43)Date of publication of application : 28.11.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 10/06

(21)Application number : 2002-
144239

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC
IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.05.2002

(72)Inventor : TAKAMI NOBUYUKI
SUGIE KAZUHIRO
YOSHIHARA YASUYUKI
HIRAO AYAKO

(54) CONTROL VALVE LEAD-ACID STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve the problem that charging and regenerative charging efficiency drop is reduced even if a control valve type lead-acid storage battery is left with SOC in an intermediate state.

SOLUTION: 0.2 to 1.5 mass % of condensate of a bisphenol and an aromatic amino sulfonic acid and 2 to 5 mass % of barium sulfate are added to a negative electrode active material of the lead-acid storage battery.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.01.2005

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-338284

(P2003-338284A)

(43) 公開日 平成15年11月28日 (2003. 11. 28)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 4/62

H 0 1 M 4/62

B 5 H 0 2 8

10/06

10/06

Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2002-144239(P2002-144239)

(22) 出願日 平成14年 5 月20日 (2002. 5. 20)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 高見 宣行

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 杉江 一宏

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 制御弁式鉛蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 制御弁式鉛蓄電池をSOCが中間状態のまま
で放置した場合に、充電受入性が低下し、回生充電効率が
低下すること。

【解決手段】 制御弁式鉛蓄電池の負極活物質中にビス
フェノールと芳香族アミノスルホン酸との縮合物を0.
2～1. 5質量%、硫酸バリウムを2～5質量%添加す
る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 負極活物質中にビスフェノールと芳香族アミノスルホン酸との縮合物を 0.2～1.5 質量%、硫酸バリウムを 2～5 質量% 添加したことを特徴とした制御弁式鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は制御弁式鉛蓄電池の充電受入性に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 自動車用に用いる鉛蓄電池は、エンジン始動やライトの点灯等に使用され、車両走行時には鉛蓄電池の充電状態（以下、SOC）がほぼ満充電状態、すなわち、ほぼ 100% になるように、規定の充電電圧で充電を行う。

【0003】 近年、車両の燃費向上を目的として車両減速時の回生エネルギーを蓄電池に充電することによってエネルギーを有効利用する方法や、アイドルストップ（車両運行中の車両停止時にエンジンを停止すること）を行い、この間蓄電池から車両に搭載された各種電気負荷に電力供給する方法、さらにはアイドルストップ後のエンジン再始動とともに走行用モータを駆動して走行アシストを行うシステムが提案されている。

【0004】 このようなシステムにおいては、回生エネルギーを蓄電池に効率よく充電するために、蓄電池の SOC を 100% 未満の中間状態に制御する必要がある。また、回生エネルギーは短時間かつ高率電流で行われるため、蓄電池の充電受入性を向上させる必要がある。

【0005】 従来から、蓄電池の充電受入性を向上させるために負極活物質にカーボン等の導電性物質を添加が有効であることが知られている。しかしながら、特に電解液量が制限された制御弁式鉛蓄電池において SOC を 100% 未満の中間状態のまま、長期間放置を行うと充電受入性が低下し、回生効率が低下するという課題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は前記したような電解液量が制限された制御弁式鉛蓄電池において、SOC が中間状態で放置されても、充電受入性の低下を抑制した、回生効率に優れた制御弁式鉛蓄電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 前記した課題を解決するために、本発明の請求項 1 に係る発明は、負極活物質中にビスフェノールと芳香族アミノスルホン酸との縮合物を 0.2～1.5 質量%、硫酸バリウムを 2～5 質量% 添加したことを特徴とした制御弁式鉛蓄電池を示すものである。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明の実施の形態による制御弁式鉛蓄電池の構成を説明する。

【0009】 本発明の制御弁式鉛蓄電池は負極活物質中にビスフェノールと芳香族アミノスルホン酸との縮合物を負極活物質質量当たり 0.2～1.5 質量% 含む。この縮合物として例えば特開平 11-250913 に記載されたビスフェノール A とアミノベンゼンスルホン酸との縮合物のナトリウム塩を用いることができる。

10 【0010】 さらに本発明においては負極活物質中に負極活物質質量あたり 2～5 質量% の硫酸バリウムを添加する。負極活物質への添加方法としては原料鉛粉に添加して混合した後、常法にしたがって、水練りもしくは水練りおよび硫酸練を行って活物質ペーストを作成し、集電体の塗着して熟成乾燥を行えばよい。

【0011】 なお、本発明は極板群のすべてが電解液に浸漬しない酸素ガス吸収式の制御弁式鉛蓄電池に適用される。但し、極板群の一部が極板群から遊離した電解液に接触した構成の制御弁式鉛蓄電池に適用することができる。

20 【0012】 本発明による制御弁式鉛蓄電池は SOC が 100% 未満の状態での状態で放置された場合によっても優れた充電受入性を有している。SOC が 100% 未満の状態において、活物質中には放電反応によって生成した硫酸鉛が存在する。負極において放電反応によって生成した硫酸鉛はただちに充電すれば容易に活物質である鉛に還元されるものの、充電せずに長期間放置すると硫酸鉛がより不活性な結晶性の高い硫酸鉛に変化する。このような硫酸鉛は充電によっても容易に還元せず、結果として充電受入性が低下すると推測される。

30 【0013】 本発明においては負極に添加する硫酸バリウム量を従来用いられている 0.1～0.5 質量% から多くし、2.0～5.0 質量% とすることによって放電生成物である硫酸鉛結晶をより微細化する。またビスフェノールと芳香族アミノスルホン酸との縮合物を 0.2～1.5 質量% 添加することにより、硫酸鉛の不活性化を抑制し、負極の充電受入性が改善されると推測できる。

【0014】

40 【実施例】 負極活物質中に添加する硫酸バリウム量およびビスフェノールと芳香族アミノスルホン酸との縮合物量を表 1 に示すように種々変化させて 12V18Ah（5HR）の制御弁式鉛蓄電池を作成した。なお、この縮合物として日本製紙（株）製の商品名ビスパーズを用いた。

【0015】

【表 1】

電池No.	硫酸バリウム量 (質量%)	縮合物量 (質量%)	充電電気 量Q0(Ah)	充電電気 量Q1(Ah)	充電電気 量Q2(Ah)	備考
1	0.15	0.50	0.24	0.10	0.23	比較例
2	1.00	0.10	0.25	0.11	0.24	
3	1.00	0.20	0.25	0.12	0.25	
4	1.00	0.50	0.26	0.13	0.24	
5	1.00	1.50	0.25	0.13	0.23	
6	1.00	2.00	0.26	0.15	0.25	
7	2.00	0.10	0.26	0.15	0.24	
8	2.00	0.20	0.26	0.25	0.26	本発明例
9	2.00	0.50	0.27	0.26	0.27	
10	2.00	1.50	0.28	0.28	0.28	
11	2.00	2.00	0.28	0.17	0.26	比較例
12	3.00	0.10	0.30	0.18	0.27	
13	3.00	0.20	0.28	0.28	0.28	本発明例
14	3.00	0.50	0.29	0.27	0.28	
15	3.00	1.50	0.29	0.27	0.28	
16	3.00	2.00	0.30	0.17	0.27	比較例
17	5.00	0.10	0.33	0.18	0.30	
18	5.00	0.20	0.31	0.28	0.30	本発明例
19	5.00	0.50	0.33	0.32	0.32	
20	5.00	1.50	0.32	0.31	0.33	
21	5.00	2.00	0.33	0.19	0.31	比較例
22	7.00	0.10	0.27	0.20	0.25	
23	7.00	0.20	0.28	0.20	0.26	
24	7.00	0.50	0.31	0.18	0.29	
25	7.00	1.50	0.29	0.17	0.27	
26	7.00	2.00	0.27	0.19	0.25	

【0016】表1に示した各電池を25℃雰囲気中において5時間率電流(3.6A)で1.5時間放電を行うことによってSOCを70%とした。その後各電池について回生充電を想定した14.0V定電圧(充電最大電流100A)で10秒間充電を行い、充電開始10秒後の充電電気量(Q0)を測定した。

【0017】その後、各電池を14.0V定電圧充電(充電最大電流18A)で充電することによって電池のSOCを100%とした後、再度5時間率電流で1.5時間放電を行ってSOCを70%とした。

【0018】SOCを70%とした各電池を25℃中雰囲気下で72時間放置し、さらに14.0V定電圧(充電最大電流100A)で10秒間充電を行った時の充電電気量(Q1)を測定した。これら各電池のQ0およびQ1の測定結果を表1に示す。

【0019】表1に示した結果から、各電池の初期状態における充電電気量(Q0)は硫酸バリウム量およびビスフェノールと芳香族アミノスルホン酸との縮合物の添加量によって若干変化するものの、顕著な変化は認められない。

【0020】ところが25℃中で72時間放置後の充電電気量(Q1)はこれら添加物の添加量によって大きく変動する。特に硫酸バリウムの添加量を2.0~5.0質量%、ビスフェノールと芳香族アミノスルホン酸との縮合物の添加量を0.2~1.5質量%とした本発明例の電池においては放置後の充電電気量(Q1)は初期状態における充電電気量(Q0)から殆ど低下せず、充電受入性の低下が抑制されていることがわかる。本発明例を除く比較例の電池はその程度に差はあるものの、放置

によって充電電気量(Q1)に低下が認められ、充電受入性が低下していることがわかる。

【0021】表1に示す各電池についてSOCが100%の状態での放置を行った時の充電受入性の低下度合いを評価した。表1に示した各電池を25℃雰囲気中において5時間率電流(3.6A)で1.5時間放電を行うことによってSOCを70%とした。その後各電池14.0V定電圧(充電最大電流100A)で10秒間充電を行った時の充電電気量(Q0)を測定した。

【0022】その後、各電池を14.0V定電圧充電(充電最大電流18A)で充電することによって電池のSOCを100%とした後、各電池を25℃中雰囲気下で72時間放置した。その後各電池を5時間率電流で1.5時間放電を行い、SOCを70%とした。

【0023】次に各電池14.0V定電圧(充電最大電流100A)で10秒間充電を行った時の充電電気量(Q2)を測定した。これら各電池のQ0およびQ2の測定結果を表1に示す。

【0024】表1に示した結果からSOCを100%の状態での放置した場合は殆どQ2のQ0に対する低下は認められない。したがって本発明の効果は特にSOCを中間状態で制御する場合において顕著に得ることができる。

【0025】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明によれば制御弁式鉛蓄電池において、SOCが中間状態で制御される場合に発生する充電受入性の低下を顕著に抑制することによって回生充電に好適な制御弁式鉛蓄電池を提供できる。

フロントページの続き

(72) 発明者 吉原 靖之
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 平尾 亜矢子
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

F ターム(参考) 5H028 AA01 BB06 EE04 EE06 HH01
5H050 AA02 BA09 CB15 DA03 DA09
EA01 EA26 HA01